

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-088148

(43)Date of publication of application : 03.04.1989

(51)Int.Cl.

G01N 27/46

(21)Application number : 62-243684

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 30.09.1987

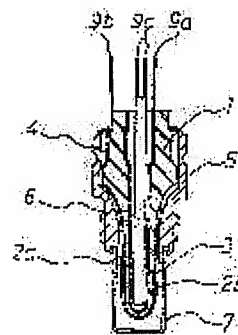
(72)Inventor : HARADA TAKESHI
KANAMARU MASATOSHI
IBARAKI YOSHIAKI
TERAKADO KAZUYOSHI
UENO SADAYASU

(54) DETECTOR FOR MEASURING AIR-FUEL RATIO

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title detector which has excellent heat resistance and responsiveness and is applicable to a wide range from lean to rich regions by forming a gas diffusion layer which covers an outside electrode by coating said layer with superfine particles having an optimum gas diffusion function.

CONSTITUTION: The gas diffusion layer 3 which covers the outside electrode 2b of the porous thin film-like electrodes 2a, 2b provided on a solid electrolyte element is coated by the superfine particles of a porous metal oxide having an electrical insulating property. The fine particle coating is changed in the density in the thickness direction of the layer; the coarse gas diffusion layer is most adequately formed to $\leq 200\mu\text{m}$ thickness and the dense diffusion layer on the outside thereof to $0.01\text{W}20\mu\text{m}$. Since the gas diffusion layer is formed without using plasma thermal spraying, the good porosity is obtd. and the sufficient diffusion rate-determining function is exhibited even if the diffusion layer is thin. The detector which has the excellent heat resistance and responsiveness and is applicable to the wide range from the lean to rich regions is thus obtd.



⑫ 公開特許公報(A)

昭64-88148

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和64年(1989)4月3日

G 01 N 27/46

H-7363-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭発明の名称 空燃比測定用検出器

⑯特 願 昭62-243684

⑰出 願 昭62(1987)9月30日

⑱発明者 原 田 武 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内
 ⑱発明者 金 丸 昌 敏 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内
 ⑱発明者 茨 木 善 朗 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内
 ⑱発明者 寺 門 一 佳 茨城県勝田市大字高場2520番地 株式会社日立製作所佐和工場内
 ⑲出 願 入 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
 ⑲代 理 人 弁理士 高橋 明夫 外1名
 最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

空燃比測定用検出器

2. 特許請求の範囲

1. 酸素イオン伝導性金属酸化物からなる固体電解質素子の内外面に多孔質の薄膜状の電極を設け、前記固体電解質素子の外側の電極を多孔質の電気絶縁性金属酸化物からなるガス拡散層で覆い、前記の両電極間に一定電圧を印加することにより前記固体電解質素子が置かれる雰囲気中酸素をイオン化し、かつ前記固体電解質素子内部に拡散させ、酸素イオンの流量に対する限界電流値を求めることにより空燃比を測定する空燃比測定用検出器において、少なくとも前記外側の電極の全表面を覆うべきガス拡散層を、多孔質の電気絶縁性金属酸化物の超微粒子被覆により形成したことを特徴とする空燃比測定用検出器。

2. 特許請求の範囲第1項記載のものにおいて、超微粒子被覆により形成されたガス拡散層は、

その層の厚み方向に対して層の緻密さを変化させたものであることを特徴とする空燃比測定用検出器。

3. 特許請求の範囲第1項および第2項記載のもののいずれかにおいて、超微粒子被覆により形成されたガス拡散層は、もっとも粗な層では粒径が1 μ m以下、もっとも緻密な層では粒径が0.1 μ m以下の多孔質の電気絶縁性金属酸化物で形成されたことを特徴とする空燃比測定用検出器。

4. 特許請求の範囲第1項ないし第3項記載のもののいずれかにおいて、超微粒子被覆により形成されたガス拡散層は、そのもっとも粗な層の厚さが200 μ m以下で、もっとも緻密な層の厚さが0.01~20 μ mの多孔質の電気絶縁性金属酸化物で形成されたことを特徴とする空燃比測定用検出器。

5. 特許請求の範囲第1項ないし第4項記載のもののいずれかにおいて、超微粒子被覆により形成されたガス拡散層は、もっとも粗な層が外側

の電極の表面上に形成され、もっとも緻密な層が、前記の粗な層の外側に積層あるいは含浸して形成されたことを特徴とする空燃比測定用検出器。

6. 特許請求の範囲第1項ないし第5項記載のもののいずれかにおいて、超微粒子被覆により形成されたガス拡散層は、電気絶縁性金属酸化物の超微粒子を液体に分散させたものを塗布し、乾燥後、焼結させて形成したことを特徴とする空燃比測定用検出器。

7. 特許請求の範囲第1項ないし第6項記載のもののいずれかにおいて、ガス拡散層を形成する電気絶縁性金属酸化物は、もっとも粗な層については酸化ジルコニアを主成分としたものとし、もっとも緻密な層については酸化珪素と酸化ジルコニアのいずれかあるいは両者を主成分としたことを特徴とする空燃比測定用検出器。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、空燃比測定用検出器に係り、特に、

率は約5～10%、平均細孔径では水銀ポロシメータによる測定で約200～500Åの性質を有するものであった。

自動車の燃焼効率を高めるためには、燃料が多い低空燃比の領域(リッチ領域という)から燃料が比較的少ない高空燃比の領域(リーン領域という)まで幅広い領域にわたって、すなわちワイドレンジに空燃比を制御する必要がある。

ところが、リッチ領域の空燃比を測定するためには、上述した従来のガス拡散層より拡散抵抗を大きくする必要がある。その理由を、第3図ないし第5図を参照して説明する。

第3図は、排ガスの空燃比とガス成分との関係を示す線図、第4図は、一般的な限界電流式空燃比測定用検出器の原理説明図、第5図は、空燃比と電気特性との関係を示す線図である。

第3図に示すように、空燃比が理論空燃比より大きい領域、すなわちリーン領域では、排ガス中の成分はほとんど窒素(N_2)と酸素(O_2)であり、未燃ガスである一酸化炭素(CO)、ハイド

内燃機関の制御に用い、低空燃比(リッチ領域)から高空燃比(リーン領域)までの広範囲にわたる使用に好適な空燃比測定用検出器に関するものである。

[従来の技術]

一般に、空燃比測定用検出器を用いた自動車用燃焼システムは、排気ガス中の酸素や未燃ガスの濃度を測定することにより燃焼状態を把握し、燃料すなわちガソリンの供給量と空気量を制御する回路に情報をフィードバックし、空気とガソリンとの混合比、すなわち空燃比 A/F を制御するものである。

なお、空気中の酸素がガソリンともっとも効率よく反応する空燃比が理論空燃比($A/F=14.7$)である。

従来、理論空燃比を検出するストイックセンサ、あるいは理論空燃比以上の領域の空燃比を検出するリーンセンサとしては、ガス拡散層がマグネシアスピネル粉末を用いたプラズマ溶射により50～450 μm の厚さで形成されており、その気孔

ロカーボン(HC)、水素(H_2)はきわめて微量である。

この場合、 O_2 は、第4図で示されるように、ガス拡散層3を通して外側の反応電極2bで触媒反応によりイオン化し、酸素イオン O^{2-} は固体電解質1を通り大気側へ移動する。この際、ガス拡散層を通過する O_2 を律速させる必要がある。ここで律速とは、ガス拡散層を通過する O_2 の利用を制限することを意味する。このガス拡散層3にはある程度の緻密さが要求される。反応電極2bに到達した O_2 は、前述のようにイオン化するが、空燃比によって排ガス中の酸素濃度が異なるため、出力としては第5図に示すように、それぞれの空燃比 A/F に対応した限界電流値を有する特性を示す。

第5図では、横軸に電極間電圧 V をとり、縦軸にポンプ電流 I_p (mA)をとって、それぞれの空燃比 A/F に対応して、ポンプ電流が一定となる実線をもって限界電流値を示している。

この限界電流値は次の理論式(1)で表わされることが知られている。

$$I_p^* = \frac{4 F}{R T} \frac{S}{\ell} \sum_i \alpha_i D_i P_i \dots \dots (1)$$

F : ファラデー定数

R : 気体定数

T : ガスの絶対温度

S : ガス拡散層の空孔の等価断面積

ℓ : ガス拡散層の厚さ

α_i : 変換定数

D_i : 分子の拡散係数

P_i : ガス分圧

この(1)式における各項の値により第5図の限界電流値が定まるのであるが、各定数をまとめて示すと(1)式は(2)式のように表わされる。

$$I_p^* = K \frac{S}{\ell} \dots \dots (2)$$

すなわち、限界電流 I_p^* は、ガス拡散層の緻密さに相当する空孔の等価断面積 S とガス拡散層の厚さ ℓ によって決まるものである。

ガス拡散層の厚さ ℓ が大きいと、限界電流 I_p^* は低くなるが、あまり大きいと応答性や耐久性に

影響するため、ある厚さ以下にしなければならない。そこで、限界電流 I_p^* はガス拡散層の空孔の等価断面積 S に左右されることとなり、 S が小さいほど、すなわちガス拡散層が緻密であるほど、 I_p^* は小さくなり、リッチ領域での検出制御に有効となるものである。

リッチ領域では、第3図に示すように非ガス中の酸素濃度は少なく、未燃ガスのCO, HC, H₂が多い。したがって、第4図の中のガス拡散層3にはこれらの未燃ガスが通過し、酸素イオンO²⁻はリーン領域の場合とは逆に大気側から固体電解質1を通り、外側電極2b上で未燃ガス成分の分子の大きさは、酸素分子よりはるかに小さいため、ガス拡散層を通過する量を従来のガス拡散層では律速することができず、リッチ側の制御ができなくなる。すなわち、リッチ側の制御を行なうためには、未燃ガスの拡散を律速しうる緻密なガス拡散層が必要となる。

こうした点を考慮し、ガス拡散層をプラズマ溶射法を用いて密度の異なる2層構成とすることが、

例えば、特開昭53-13980号公報および特開昭53-116896号公報に記載されている。

前者の技術では、プラズマ溶射法で酸化アルミニウム(アルミナ)を電極に近い第1層は密に30 μ m、その外側の第2層は同じ方法で粗に80 μ mの厚さに形成している。

一方、後者の技術では、同じくプラズマ溶射法で、マグネシウムスピネルを第1層は粗に300 μ m、第2層は密に2mmの厚さに形成している。

[発明が解決しようとする問題点]

上記の従来技術は、ガス拡散層の厚さや緻密さと、耐熱性、生産性、あるいは応答性との関係について配慮されておらず、前者の技術では、外側の粗で厚い層が冷熱サイクルによってクラックを生じるという問題があった。

また、後者の技術では、外側の密で厚い層を形成するのが難しく、拡散抵抗が大きくなりすぎて応答性が悪くなるため実用的ではなかった。

さらに、両者ともプラズマ溶射法を用いているので生産コストが高いという問題があった。

本発明は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたもので、最適なガスの拡散機能を有する超微粒子被覆のガス拡散層を備え、耐熱性に優れ、かつ、応答性が良く、リーン領域からリッチ領域まで広範囲に適用しうる、生産性の良い空燃比測定用検出器を提供することを、その目的とするものである。

[問題点を解決するための手段]

上記目的を達成するために、本発明に係る空燃比測定用検出器の構成は、酸素イオン伝導性金属酸化物からなる固体電解質素子の内外面に多孔質の薄膜状の電極を設け、前記固体電解質素子の外側の電極を多孔質の電気絶縁性金属酸化物からなるガス拡散層で覆い、前記の両電極間に一定電圧を印加することにより前記固体電解質素子が置かれる雰囲気中の酸素をイオン化し、かつ前記固体電解質素子内部に拡散させ、酸素イオンの流量に対する空燃比測定用検出器において、少なくとも前記外側の電極の全表面を覆うべきガス拡散層を、多孔質の電気絶縁性金属酸化物の超微粒子被覆に

より形成したものである。

より望ましくは、超微粒子被覆により形成されたガス拡散層は、その層の厚み方向に対して層の緻密さを変化させたものである。

なお付記すると、上記目的は、ガス拡散層を超微粒子被覆により形成し、一つのガス拡散層を粗で、かつ、比較的厚く形成し、もう一つのガス拡散層を非常に緻密で比較的薄い層に形成することにより、達成できる。

最適には、外側の電極側の第1ガス拡散層を200 μ m以下、その外側の第2のガス拡散層を0.01~20 μ mの厚さに形成するとよい。

〔作用〕

上記のように構成された空燃比測定用検出器においては、プラズマ溶射を用いず、超微粒子被覆によりガス拡散層を形成しているので、そのガス拡散層は薄いにもかかわらず気孔率が小さくて十分な拡散律速機能を発揮する。

この層を薄くしたことにより、ガス拡散層全体の厚さが薄くなり、固体電解質素子との熱膨張係

数の差による熱ひずみの発生が少なくなり、クラックが発生しにくくなるとともに、応答性、生産性が向上する。

本発明は、前述のように、プラズマ溶射を用いず、超微粒子被覆によりガス拡散層を形成したことを特徴としているものであるが、超微粒子を検出器に用いた例は従来なかったであろうか。

超微粒子をセンサに応用した例は今までにもある。例えば、ナショナル テクニカル リポート (National Technical Report), 第26巻(1980)の第457頁に記載されている酸化スズ超微粒子ガスセンサがこれに該当する。しかし、これらは、超微粒子表面が非常に活性でガスの吸着性がよいことを利用した、いわゆる固体電解質への応用であって、ガスの拡散律速を目的とする本発明とは、その作用が本質的に異なるものである。

また、本発明に類似する例として、超微粒子をガス分離用隔膜に用いた例が理化学研究所報告第50巻(1974)の第141頁に記載されている。これは、混合ガスから所望のガス成分を抽出

する隔膜で、ガスがその平均自由行程より小さい空間を通る際に、その拡散係数が空間の寸法に依存する性質を利用したものである。

しかし、このガス分離用隔膜と、本発明のガス拡散層とは互換性のない全く別のものである。両者の違いとしては、前者のガス分離用隔膜の孔径が100 \AA 以下であるのに対し、後者(本発明)のガス分離層の空孔径は200~500 \AA である。また、使用環境は、前者の環境が清浄な室温雰囲気であるのに対し、後者の環境は汚染された高温雰囲気である。そして、用途も、前者がガスの選別であるのに対し、後者はガスの流れの抑制(律速)であるという違いが挙げられる。なかでも、空孔の孔径の違いが全く異なる作用をもたらすことを次に説明する。

ガスが空孔内を拡散する場合、ガスの平均自由行程より孔径が小さい条件では、ガスの流れは、いわゆる分子流となり、その拡散係数 D_1 は次式で与えられる。

$$D_1 = 9.7 \times 10^3 d (T/M_1)^{0.5} \dots (3)$$

ここで、 d : 孔径

T : 温度

M_1 : A成分分子の分子量

一方、ガスの平均自由行程より孔径が大きい条件では、ガスの流れは、いわゆる粘性流となり、その拡散係数 D_{10} は次式で与えられる。

$$D_{10} = \frac{10^{-3} T^{1.75} (1/M_1 + 1/M_2)}{P (V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^2} \dots (4)$$

ここで、 P : ガス圧力

V_1 : A成分分子の拡散分子容量

(3), (4)式を、先の(1)式に代入することにより、限界電流値は、分子流では、

$$I_{10}^* = C_1 \frac{P_1 S}{T^{0.5} l} \dots (5)$$

ここで、 C_1 : 定数

P_1 : A成分分子の分圧

粘性流では

$$I_{10}^* = C_2 T^{0.75} \frac{P_1 S}{P l} \dots (6)$$

ここで、 C_2 : 定数

となる。

したがって、(5)、(6)式から、孔径とガスの平均自由行程との大小関係によって、限界電流値の温度依存性が正負逆の相関となることがわかる。それに対して、孔径とガスの平均自由行程とがほぼ等しい場合は、分子流と粘性流の中間的な流れ(中間流)となり、限界電流値は温度に対して一定になる。

そこで、ガス分離用隔膜とガス拡散層との違いに戻ると、孔径の違いにより、前者の内部でのガスの流れは分子流で、後者では中間流となる。よって、ガス拡散層では、センサの出力の温度依存性はないが、それをガス分離用隔膜で代用すると温度依存性が現われ、センサの使用に不便をきたすことになる。

このように、センサのガス拡散層に超微粒子を用いた本発明は、従来例とは全く独立になされたものであり、かつ、従来例の組合せからも生れない独自のものである。

[実施例]

はリード電極、6は、固体電解質1を加熱するためのヒータである。

より詳しくは、外側の反応電極2bにつながるリード電極4は、同時にマスキングした白金メッキにより形成され、排気ガスとの反応を完全に遮断するため緻密なガラス絶縁層8で覆われている。この外側にガス拡散層3が超微粒子被覆により形成される。そこで、その超微粒子の材質は固体電解質1と同じイットリア部分安定化ジルコニアが好適である。

次に、第7図は、本発明の他の実施例に係る空燃比測定検出器のガス拡散層を示す要部断面図である。図中、第6図と同一符号のものは同等部分であるから、その説明を省略する。

第7図の実施例が、第6図の実施例と異なるところは、ガス拡散層3Aの形成状態である。ガス拡散層3Aは、必ずしも固体電解質1の外側の全領域を被覆する必要はなく、少なくとも外側の反応電極2bの全表面を被覆していれば、本発明の目的は達せられる。

以下、本発明の各実施例を第1、2図および、第6図ないし第13図を参照して説明する。

まず、ガス拡散層に関する一実施例を第6図を参照して説明する。

第6図は、本発明の一実施例に係る空燃比測定用検出器のガス拡散層を示す要部断面図で、この検出器は自動車の制御に用いられる。

第6図において、1は、酸素イオン伝導性金属酸化物からなる固体電解質素子(以下単に固体電解質という)で、本例では、この固体電解質1は酸化イットリウム(イットリア)を固溶させることにより部分安定化させたジルコニアである。2(2a、2bの総称)は、固体電解質1の内外面に白金メッキされた多孔質の薄膜状の反応電極である。外側の反応電極2bは、先の理論式(1)における特性に影響を及ぼす空孔断面積Sに関わるため、白金メッキの際、マスキングにより精度良く形成されている。

3は、外側の反応電極2bを覆うように形成した電気絶縁性金属酸化物からなるガス拡散層、4

上記第6、7図の実施例における超微粒子被覆について具体的に説明する。

まず、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下(例えば、 $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$)のイットリア部分安定化ジルコニア粉末を適当な解こう剤および結合剤を含む水に混合し、ボールミルで18時間以上分散させる。こうしてできた分散液に素子をディッピング(浸漬)し、自然乾燥させたのち、 1500°C で1時間焼成した。この工程で約 $50\mu\text{m}$ の厚さの膜が形成される。なお、分散液の塗布方法としてはディッピング法に限らず、ハケ塗り法、スプレー法、スピコート法、ブレード法など、種々の方法が用いられる。

第8図は、イットリア安定化ジルコニア焼成層の表面の電子顕微鏡写真である。

結晶粒がやや大きくなって焼結が進んだ様子が認められる。図中に見られる空孔を通して排気ガスが拡散することになる。

第6、7図の実施例は、ガス拡散層が単一層からなるものであったが、さらに好適には層の緻密

さが厚み方向に対して変化する構成の方がよい。

そのような複合構成のものの例を次に説明する。

第9図は、本発明のさらに他の実施例に係るガス拡散層の複合構成を示す要部断面図であり、図中、第6図と同一符号のものは同等部分を示す。

第9図に示す外側の反応電極2b上の第1ガス拡散層3aは、超微粒子被覆によって形成されたイットリア部分安定化ジルコニアである。この第1ガス拡散層3aは比較的粗であることが重要で、特に電極上での触媒反応と密接な関係があり、また検出器としての応答性を良くするために適度な密度が必要である。その目安としては、最適な尺度ではないが、気孔率として5~10%程度、水銀ポロシメータによる平均細孔径が300~400Åである。

また、第1ガス拡散層3aの厚さ(膜厚)は200μm以下であり、不用意に厚くすることは固体電解質1との熱膨張係数の違いによりクラックが発生しやすくなることや、応答性の低下にもつながるので、望ましくは100μm以下が適当で

は、それぞれ完全に分離した2層から成る積層形のガス拡散層であったが、それ以外にもさまざまな複合構成によって、本発明を実現することができる。

第10図ないし第13図は、いずれも本発明のさらに他の実施例に係るガス拡散層の複合構成を示す要部断面図である。

第10図の実施例は、遷移ガス拡散層の存在する例である。

第1ガス拡散層3aの気孔率が高く、第1ガス拡散層3aの材料に対する第2ガス拡散層3bの溶剤のぬれ性が良い場合には、第1ガス拡散層3aの空孔に第2ガス拡散層3bの材料が含浸された中間的な遷移ガス拡散層3cを形成することができる。

第10図の実施例では、第1ガス拡散層3aと第2ガス拡散層3bとの熱膨張係数が大きく異なっている、遷移ガス拡散層3cの存在によって熱応力の集中が緩和され、耐久性に優れたガス拡散層が形成される。

ある。

この上に、さらに第2ガス拡散層3bを超微粒子被覆により形成する。この層は特にリッチ(低空熱比)領域の検出を行うために、未燃ガスであるCO, HC, H₂の微細な分子の拡散を制限律速させるのに好適である。膜厚は厚すぎるとガス拡散が行なわれにくくなるので、0.01~20μm望ましくは0.01~5μmである。

第2ガス拡散層3bの製法について次に説明する。第1ガス拡散層3aの焼成後、平均粒径0.1μm以下(例えば、0.02μm)のシリカ粉末、あるいはジルコニア粉末を含む有機溶剤を塗布し、乾燥後、700℃で30分焼成した。この工程を2回繰返すことにより、膜厚を約1μmとした。

以上の工程により、ガスの拡散を律速し得る緻密な層を最外層に有し、その下に適度なガス拡散が可能で白金電極との反応速度を迅速にするのに有効なガス拡散層が完成する。

第9図の実施例におけるガス拡散層の複合構成

第10図の実施例の極端な例として第11図の実施例のような浸透方式も効果的である。

第11図の実施例は、第2ガス拡散層を形成すべき材料が第1ガス拡散層3aの中に完全に含浸されたものである。この場合は、第1ガス拡散層3aと遷移ガス拡散層3cのみが存在する積層構成となる。

さらに、第11図の第1ガス拡散層が十分薄い場合は、第1ガス拡散層全体にわたって第2ガス拡散層を形成すべき材料が含浸される。この場合は、第12図に示されるように、遷移ガス拡散層3cのみから構成され、成分が深さ方向に連続的に変化する広義の積層構成とみなすことができる。この構成は耐久性についてもっとも優れている。

また、あるいは第13図に示すように、第1ガス拡散層3aと第2ガス拡散層3bとの間に第3の全く異なる材料による単層あるいは多層の中間ガス拡散層3dを形成することも効果的である。この場合、中間ガス拡散層3dは、熱膨張係数が第1ガス拡散層3aと第2ガス拡散層3bとの間

の値になるような材料にすることが有効である。製法としては、層の数だけディッピング、乾燥、焼成の工程を繰り返すことになる。

上記の各実施例のガス拡散層では、従来のプラズマ溶射を超微粒子被覆に置き換えたことにより、コストの低減のみならず、膜厚が薄くなり熱ひずみに対する耐久性および応答性が向上した。また、特性のばらつきも少なくなり歩留りが向上した。さらにガス拡散層の粗な層を固体電解質素子本体と同じイットリア部分安定化ジルコニアで形成したことにより、熱膨張係数の違いが少なく、熱ひずみの発生が少ないという効果もある。

次に、このようなガス拡散層を有する限界電流式空燃比測定用検出器の全体構成および出力特性について第1図および第2図を参照して説明する。

第1図は、本発明の一実施例に係る限界電流式空燃比測定用検出器の縦断面図、第2図は、第1図の検出器によって得られる出力特性図である。

第1図において、固体電解質1は栓体5に固定されている。栓体5の先には、各実施例で説明し

た如きガス拡散層3を排気ガス中の不純物から保護するための外筒7が備えられており、また、固体電解質1の内部には素子を600～700℃に加熱し素子材質のジルコニアを電解質たらしめるためのヒータ6が内蔵されている。さらに、内側の反応電極2a、外側の反応電極2b、ヒータ6のそれぞれに電気的信号の取り出しや電圧を印加するためのリード線9a, 9b, 9cが結線されている。

このようにして製作された限界電流式空燃比測定用検出器を自動車の排気管に取付け、ヒータ6を通電して素子本体の固体電解質1を約700℃に加熱して素子に電圧を印加していくと、本実施例の空燃比測定用検出器の出力特性は、第2図に実線で示す出力電圧Vのように理論空燃比($A/F=14.7$)よりリッチ領域側までリニアな出力として空燃比を検出できることになる。従来の拡散膜での特性は破線で示すようにリッチ領域では $A/F=12$ までの検出しかできず、より燃料濃度の高いリッチ領域では出力が急減するという

不具合のあったものが大幅に改善されている。

これにより運転性に置き換えると、平地での通常走行(40～60km/h)ではリーン領域制御で経済運転となり、山間道路などの登り坂走行ではリッチ領域制御で出力が向上し、全体として運転性が改善できることになる。

また、酸素センサ(ストイックセンサ)で3元フィードバック制御(排気ガス中のCO, HC, NO制御)を行なっている現行エンジンでは、コールドスタート時や、急加速時には、空燃比 A/F が9程度までリッチになる場合があるため、本実施例による空燃比測定用検出器は、リーンバーンエンジン(高空燃比、希薄燃焼制御用エンジン)のみならず、現行のエンジンにおけるワイドレンジ空燃比制御にも使用可能となり、燃費の向上、運転性の向上、さらには安全性の向上等に有効となる波及効果がある。

このように、本発明は、燃料噴射制御に用いる空燃比測定用の検出器に係り、特に検出素子のガス拡散層に特徴があり、粗な層と緻密な層を超微

粒子の粒径の大きいものと小さいもので形成した積層構成に発明のポイントがある。

なお、前述の実施例では、ガス拡散層の粗な層にイットリア安定化ジルコニア粉末を用いたが、本発明はこれに限るものではなく、材質には特に制限はなく、焼成後の膜が、例えば気孔率では2～20%、水銀ポロシメータでの平均細孔径では200～500Åであれば、本発明の効果を発揮することができるものである。すなわち、粉末がアルミナやマグネシア、シリカ、チタニア、カルシア等のセラミックスの単体、あるいは複合粉末であっても有効である。

また、ガス拡散層の緻密な層にシリカ粉末を用いたが、これもアルミナやマグネシア、ジルコニア、チタニア、カルシア等でも同じ効果が期待できることはいうまでもない。

さらに、緻密な層を電極上に形成したのち、その外側に粗な層を形成しても同様の効果が得られる。

[発明の効果]

以上述べたように、本発明によれば、最適なガスの拡散機能を有する超微粒子被覆のガス拡散層を備え、耐熱性に優れ、かつ、応答性が良く、リーン領域からリッチ領域まで広範囲に適用しうる、生産性の良い空燃比測定用検出器を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

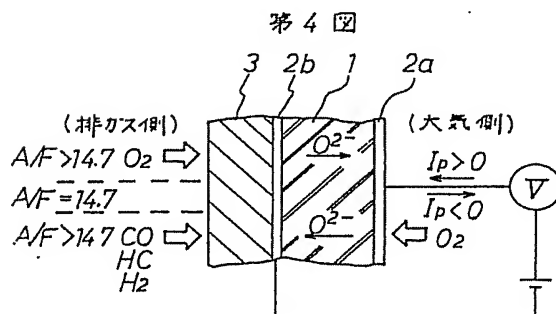
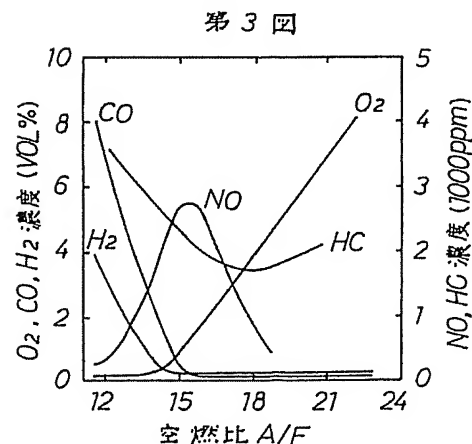
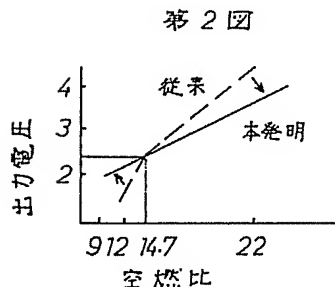
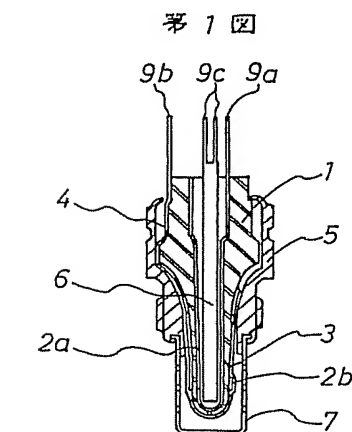
第1図は、本発明の一実施例に係る限界電流式空燃比測定用検出器の縦断面図、第2図は、第1図の検出器によって得られる出力特性図、第3図は、排ガスの空燃比とガス成分との関係を示す線図、第4図は、一般的な限界電流式空燃比測定検出器の原理説明図、第5図は、空燃比と電気特性との関係を示す線図、第6図は、本発明の一実施例に係る空燃比測定用検出器のガス拡散層を示す要部断面図、第7図は、本発明の他の実施例に係る空燃比測定検出器のガス拡散層を示す要部断面図、第8図は、イットリア安定化ジルコニア焼成層の表面の顕微鏡写真、第9図は、本発明のさらに他の実施例に係るガス拡散層の複合構成を示す

要部断面図、第10図ないし第13図は、いずれも本発明のさらに他の実施例に係るガス拡散層の複合構成を示す要部断面図である。

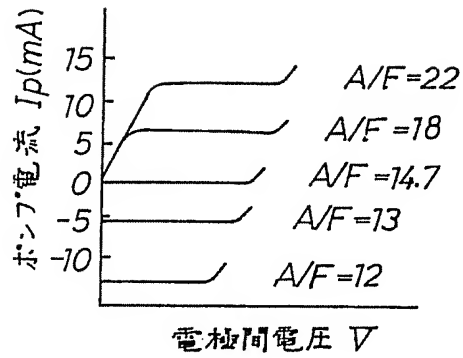
1…固体電解質、2a…内側の反応電極、2b…外側の反応電極、3, 3A…ガス拡散層、3a…第1ガス拡散層、3b…第2ガス拡散層、3c…遷移ガス拡散層、3d…中間ガス拡散層。

代理人 弁理士 高橋明夫

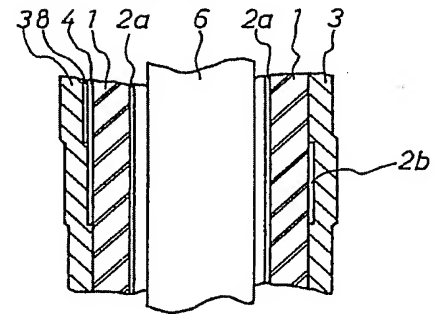
(ほか1名)



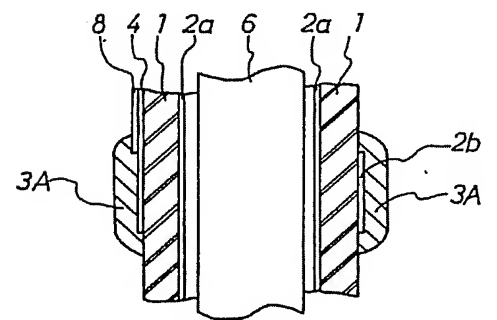
第5図



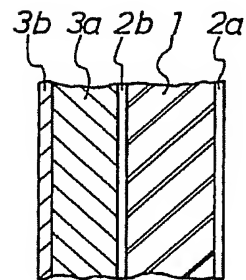
第6図



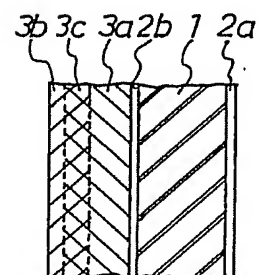
第7図



第9図

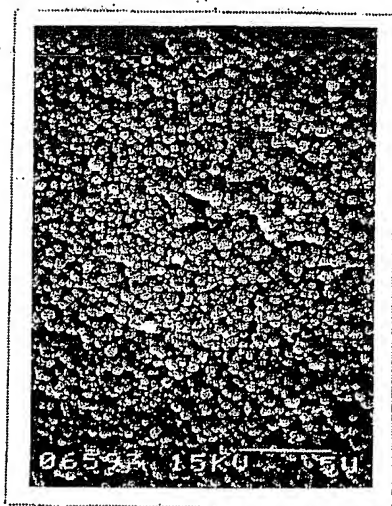


第10図

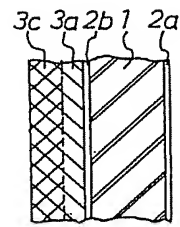


3a...第1ガス拡散層
3b...第2ガス拡散層
3c...遷移ガス拡散層

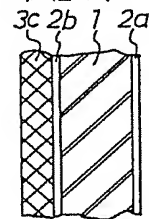
第8図



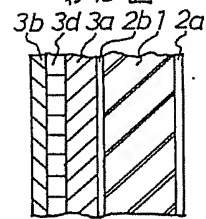
第 11 図



第 12 図



第 13 図



3d...中間ガス拡散層

第 1 頁の続き

②発 明 者 上 野 定 寧 茨城県勝田市大字高場2520番地 株式会社日立製作所佐和工場内

手 続 補 正 書 (方式)

昭和63年 1月 8 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 昭和62年特許願第243684号

2. 発明の名称 空燃比測定用検出器

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (510) 株式会社 日立製作所

4. 代理人

居 所 (〒103) 東京都中央区日本橋茅場町二丁目9番5号

日進ビル

電話 (03) 661-0071

氏 名 (6189) 弁理士 高 橋 明 夫

5. 補正命令の日付 昭和62年12月 2日

(発送日 昭和62年12月22日)

6. 補正の対象

委任状、明細書の詳細な説明の欄、および図面の簡単

な説明の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり



方 式 (多) 用 書 資

(1) 明細書18頁15行を次のとおり訂正する。
「の表面の結晶の構造を示す電子顕微鏡写真である。」

(2) 明細書27頁19行を次のとおり訂正する。
「層の表面の結晶の構造を示す電子顕微鏡写真、
第9図は、本発明のさら」